Searching PAJ Page 1 of 2

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

57-087407

(43) Date of publication of application: 31.05.1982

(51)Int.Cl.

C08F236/14

C08F 4/48 C08F 8/42

(21)Application number: 55-163361

(71)Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing:

21.11.1980

(72)Inventor: YOSHIMURA YOSHITO

**OOSHIMA NOBORU** 

TSUJI AKIRA

# (54) PREPARATION OF STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER

# (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled copolymer having improved rolluing friction resistance and breaking characteristics, by copolymerizing styrene with butadiene in the presence of an organic Li compound, and then carrying out the polymerization adding a conjugated diene to the copolymer just before the coupling reaction with a specific tin compound.

RxSnZy

CONSTITUTION: Styrene and 1,3-butadiene are copolymerized in a hydrocarbon solvent such as cyclohexane, in the presence of an ether compound (e.g. tetrahydrofuran) or a tertamine using 0.2W20m-mole of an organic Li compound (e.g. n-butyl Li) per 100g of the monomers. After the copolymerization, 0.5W200mol, based on 1mol of the organic Li compound, of a conjugated diene

RaZbSn (CHz)n Sn RaZb

I

(e.g. isoprene) is added to the reaction system and polymerized.

The product is incorporated with a tin compound of formulalor II

(R is alkyl, etc.; Z is halogen, X and a are 0W2; n is 1W10; y is 2W4; b is 1W3), e.g. CH3SnCl3, and subjected to the coupling reaction to obtain the objective copolymer. The amount of halogen atom of the tin compound is 0.1W3 equivalent per 1 atom equivalent of Li.

LEGAL STATUS

# (9) 日本国特許庁 (JP)

瓜特許 出魔公開

# 邓公開特許公報(A)

8召57—87407

60 Int. Cl.3 C 08 F 236/14 識別記号

庁内整理番号 6516---4 J

**%公開 昭和57年(1982)5月31日** 

4/48 8/42

7823-4 I 6946 -- 4 J

発明の数 審査請求 未請求

(全 6 頁)

∮スチレンーブタジエン共重合体の製造方法

鈴鹿市南堀江町202-7

创特 菹 昭55-163361

22出

昭55(1980)11月21日

伽発 明 吉村第入

四日市市森力山町1

抱咎 岄 者 大岭昇

明者 注昭 00発

他出

四日市市森カ山町 1

日本合成ゴム株式会社 願 人

東京都中央区築地2丁目11番24

북

砂代 理 人 弁理士 山下穣平

1 築明の名称

スチレン・ナタジエン共革合

体の観光万法

#### 2 特許額収の範囲

(1) 故化水器搭榫中、エーテル化台物叉は第 3級アミン化合物の存在下で1,3-プタグ エンとスチレンな有機リチウム化合物を用 いて直合を行つた後、一般式ガェSnZy又は RaZiSn (GB2) n Sn RaZb

〔但し、式中 R はアルキル基、アルケニ ル基、シクロアルヤル基又は芳香族以化水 **業益、2はハログン原子、エは0~2の襞** 数、1は0~2の整数、πは1~10の整 奴、りは2~4の影数、とは1~3の格数 **である**]

で表わされるスダ化合物でカンプリングを 行うに探し、カップリングを行なう医前に **教役ジェン化合物を添加して重合を行う**こ とを特象とする其役プエンニニット・スズ 組合鎖を含むスチレントブタジェン共由会

体の製造方法。

- 上記共復ジェン化合物が 1.3 ブメジェ ンイフグレンおよび 1,3 - ベンタラエンか ら選ばれる特許請求の範囲第し頂記載のス チレンニアタジェン共電合体の製造方法。
- 上記1.3 ナタクエンとスチレンの重合 がー20~60℃の温度で開始され、かつ 重合開始温度より少な(とも30℃以上 120℃以下の上昇温度下で配合する孵許 譲水の範囲器1項記載のスチレン。ブタジ エン残骸台体の製造方法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は転がり摩擦抵抗及び破損特性の数 良されたスチレン・ブタジェン共鳴台体の製 治方法に関するものである。

従来から複化水銀酸紫甲でエーテル化合物 又は終る級アミン化合物の存在下で1.3~ア タジエンとステレンな有機リチウム化合物を 用いて集合を行りととによつてランタムなス チレン・ブラジエン共産自体が得られること はよく知られている。

1

又ステレン・アタジエン共重合体をハロゲン化タズ化合物でカンプリングする方法も公知 (特公昭 4 4 ~ 4 9 9 6 号公報)である。しかしながらこの方法によりカップリンクを行なつたステレン・アタジエン共産体は、カップリングを行わない共産合体に比べ、破損特性は労ら点では必ずしま十分でない。

本発明者らは、かかる欠点を必要をすべく。 銀意検討した結果、おどろくべきととにカンプリング道前に共役ジェン化合物を認加してステレンユニットと、スズとの結合紙の生成をおさえることによりこれらの欠点を改善できるととを見いだし、本番発明に至つた。

本発明は版化水業的媒中、エーテル化合物又は第3級アミン化合物の存在下で1.3~アタジェンとステレンを有機リテウム化合物を用いて重合を行つた後、一般実  $R_{2}$   $S_{1}$   $Z_{2}$  Y  $Z_{3}$   $Z_{4}$   $Z_{5}$   $Z_{5}$ 

【投し、式中 R はTルサル差、アルケユル患、 (3)

加時期によりスチレン・プタジェン共重合体中 のステレン合量が変るため安定した品質の宣合 体が得られてくい。

なお、従来のカップリングされたステレン~ プタジェン共振合体はステレンスニットとスズ の結合鎖を含む共産合であつたことは次のこと からも明らかである。すなわち、有機リチウム 触媒を用いて生成するスチレン・ブメジキン共 重合体が興買的にはランダムなスチレン・プタ **ジェン共重合体であつても、このような共重合** 反応を影船にみると重合初期では生成共重合体 中のスチレン含量は仕込みモノマー中のステレ ン含量より低いが、重合反応が進むに従い、共 **進合体中のスチレン含量は仕込みスチレン含量** に近づき、包合終了時直削にスチレンが共直合 体中に急速にとり込まれ、重合終了時に共盛合 スチレン含金と仕込みスチレン含量が一枚する [ T. A. Antokawiak 5 0 ! Polymer &cf. part 4- [ Pal 19 1319(1972)].

このような共興合反応の姿動は重合系の色相

シクロアルキル強叉は芳香族族化水素基、 2 は ハロゲン原子、 \*は0~2の整数、 4 ほ0~2 の複数、 nは1~10の移数、 yは2~4の整 数、 bは1~3の整数である]

で扱わされるスズに合物でカップリングを行う に関し、カップリングを行なう 直前に共役ノエ ン化合物を応加して 退合を行うことを特徴とす る共役 ジェンユニットースズ 綜合 鎖を含むスチ レン・プタ ジェン共 並合体の 製造方法を提供す るものである。

本発明により転がり摩擦機抗能性及び破験特性が改良された。共役ジェン・スパ結合額を含むランダムなステレン・アタジェン共重合体を製造することができる。

我役グエンモノャーユニットとスを結合機を 含む宣合体はスチレン・ブタジエンの共塩合反 応が終了しない役階でハロゲン化スズ化合物を 続加することによつてもほられるが、この方法 では未反応モノマーが残存し、経済的に不利で あるばかりでなく、ハロゲン化スズ化合物の添

(4

を観察することによっても容易に知ることができる。即ち直合終了直前までは重合系の色相は リピング重合体末端がポリアタジエンリチウム であるときの黄色であるが、重合終了時はリピンク重合体末端がポリスチリルリチウムの赤~ 黄赤色になることから知ることができる。

以下本発明につき詳しく説例する。

エチレングリコールジェチルエーテル、エチレ ングリコールジプテルエーテル、ジェチレング りコールジメチルエーテル、ジエチレンクリコ ールジェチルユーサル、ジュチレダリコールジ プチルエーサル、トリスチレンクリコールジメ ナルエーテルなどがあげられる。更に痛る様で ミン化合物としてはたとえばトリユチルアミン。 トリプロピルブミン、ピリジン、HNNN・テ トラメチルエチレン ジアミン、NNNM-チト **ラエテルエチレンジアミン。オーメチルモルホ** リンなどが挙げられる。エーチル化合幅及び業 3 級アミン化合物の使用量は有機リチウム化合 物】モル曲りの05~1000モルの範囲であ る。 1.3 - ブタジェンとステレンの共重合反応 におけるモノマー混合物中のスチレン含量はる ~40重量を好ましくは5~30重量をである。 また本発明の方法はよりポリプタジェン翻分の ピニル含量が20~958の重合体が得られる。 重合は-20℃~150℃の組度範囲で行わ

١

i

(7)

ブタジェンなどが挙げられ、好ましくは 1,3 ・ ブタジエン、イソブレン、 1,3 ・ペンタジエン などである。

れる。特に好ましい薫合の顔様は一20~60℃

共復ジェン化合物の 能は 有機リチウム化合物 1 モルに対して 0.5~200 モルの範囲がましくは 1~50 モルの範囲で用いられる。 0.5 モル未満では本路明の目的は 連せられないし、一方200モルをこえると共役ジェン化合物中に 含まれる不満物により 集合体 不過が失活する 砂のの配理に 0~150での範囲で好ましくは 量合終了時の 温度が使用される。

1,3・ブタジェンとスチレンの重合がし20~60℃の程度で開始され、遅合開始温度とより少なくとも30℃以上120℃以下の上昇運行での重合では、ステレンモノマーが突突的相談では、ステレンモンマーが突突的相談になり、重合無により重合系列を開発していた設置の1・3・ブタジェンが、重合系列被相談に参り、重合体末端にステリルリチウムになるためカ

本発明におけるハログン化スズ化合物によるカンプリングに先だつて添加される共役シェン化合物は1,3 - ブタジエンとステレンの共重合にてステレンモノマーが全て消費された後、重合系に抵加される。共役シェン化合物としてはたとえば1,3 - ブタジエン、イソブレン、2,3 - ジメチルプタジェン、1,3 - ベンタジェン、2 - エテル・1,3 - プタジェン、1 - フェニル

(8)

ップリング反応の削に予め共役 ジェン化合物が 低加されたことになるので共役 ジェン化合物の 最加は 必ずしも必要としない。

本発明において、カップリングに用いられる ハロゲン化スズ化合物は、

一般実 R<sub>x</sub> S<sub>n</sub> 2<sub>y</sub> 又は R<sub>a</sub> S<sub>b</sub> S<sub>n</sub> (CH<sub>n</sub>)<sub>n</sub> S<sub>a</sub> R<sub>a</sub> S<sub>b</sub> { 式中、 R: アルキル基、 アルケニル菌、 シク ロアルキル基、 **为谷族**薬、

8:ハロゲン原子

x; 0~2の整数、a; 0~2の整数、 x; 1~10の整数、y; 2~4の整数、6:1~3の影数、)

で扱わされるハロゲン化スズ化合物で具体的にはたとえばメチルトリクロロスズ、ジクロロスズ、クリテルジクロロスズ、ジクロロスズ、ジケルトリクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、アトラフルオロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジブチルジクロロスズ、オクチルトリプロムスズ、メナルトリプロムスズ、メクテルトリ

1

1

プロムスズ、テトラプロムスズ、テトラヨード
スズ、シクロヘキシルトリクロロスズ、フェニ
ルトリクロロスズ、1,2 ピス(トリクロロスタ
ニル)エダン、1,2 ピス(メチルジクロロスタ
ニル)エダン、1,4 ピス(トリクロロスタニル)
プタン、1,4 ピス(メチルジクロロスタニル)
プタン

などが用いられる。

ハロダン化スズ化合物によるカンプリンク反応は 0 ~ 1 5 0 ℃、 0.5 分~ 2 0 時間の範囲で行なわれる。

ハロゲン化スズ化合物の添加量は有限リチウム化合物のリチウム1原子設置当り、ハロゲン化スズ化合物のハロゲン原子を基準にして0.1 ~3.0当量の範囲好ましくは0.2~1.5当量で用いられ、ハロゲン化スズ化合物の量により共役ジェン・スズ結合額を有する。0.1 当量より少ないか、あるいは3.0 当量をこえると共役ジェン・スズ総合額を含む盈合体の割合が少なく、

(1.1)

バイモーダル型叉はポリモーダル製の分子量分析から(i)気で計算される。

共後ジェンユニット・スズ結合鉄を有する重合体の調合例

結合スチレン酸は赤外吸収スペクトルの 699 cm<sup>-1</sup> を用いた検査線から求めた。ポリプタジェン部分のミクロ制造は D. Moreo 6 の方法 chime a Ind Vol 41 758(1939) により求めた。

医がり摩擦疑抗特性の指摘として70℃の反便弊性を用いた。70℃の反衝弾性が大きい祖、 転がり厳謗によるエネルギーロスが少なく転が り摩擦抵抗特性の点で使れることを示す。 実施例~1

5 4のステンレス製 反応器 にシクロヘやサン 2 2 5 %、スチレン 1 2 5 %、 1,3 - ブメジエ ン 3 7 0 %、テトラヒトロフラン 8 9 を仕込み、 とれら混合物の湿度を 5 0 ℃に調解した後、 N 本発明の目的とする転がり摩擦抵抗療性および 酸薬特性の優れた混合体がえられない。 本発明 の蓋合及びカップリング反応は登案又はアルゴ ンなどの不活性ガス基網下で行なわれる。

本発明のスチレン・ブラジェン 強合体はパッチ重合及び相型反応器、搭型反応器、搭型反応器、管型反応器、 器などを用いる連続重合によつても得られる。

な合体の分子能分布はカンブリンク剤の種類。 量ばかりでなく場合方式によつても自由にコントロールできる。

本発明の方法によれば結合スチレン合置3~40重量が、ポリプタジエン部分のビニル合理20~95%、ムーニー粘度(ML 100℃)10~150の、共役ジエンユニット・スズ紹合額を有する重合体を少くとも10%以上、好ましくは20%以上含むランダムなスチレンプタジエン共重合体が容易に得られる。

本現明にて、共役ジェンユコット・スズ配合 鎖を有する重合体の制合はゲルバーミエーショ ンクロマトグラフ(GPC)によつて制定され、

(12)

・プチルリチウム 0.3 2 9 を譲加して 5 0 ℃ 等 盤 下で重合を行なった。 重合開始後 3 5 分で 憲 合級化 第 1 0 0 多 に 適したが 策合 体 経 液 の色は ステリル 末端の赤ない し 黄 赤色 であった。 重合体 溶液 に 1,3 - プタジェン 5.0 9 を 添加すると ただちに重合体 溶液の色は 致色に変った。

5 分後にテトラクロロスズ 0.1 9 6 多を添加 し、4 0 ℃ 8 0 分間カンブリング反応を行なつ た。 菓合体は 菓合体酪液に 3 9 の 2.6 、ジター シャリーブチルーリー クレゾールを添加後、 ス チームストリッピングで脱溶媒、 1 0 0 ℃ 執口 ール筋体を行なって得られた。

重合体の特性個を禁し没に示す。

類 2 表に示す配合処方に従つてブラベンタープラストミル及びロールで逸解り配合して145℃3 5 分間加減を行なつた。

加麗物の性質を第1次に示す。

実施例・2

実施例・1 ピてテトラクロロスズ Q.1969の 代りピメチルトリプロムスズ O.3749を用い

(13)

る以外、英施例・1と同様に行なつた。

結果を第1要に示す。

**奥鲍例-3** 

要施例・1にエナトラクロロスズ 0.1 6 6 9 の 代りに 1,4/ビス (トリクロロスタニル) プタン 0.25 4 9 を用いる以外、実施例 1 と同様に行 なつた。

結果を譲し表に示す。

#### **吳萬例・4**

奥施例 - 1 化て添加 1.3 - ブタジエン 5.0 9 の代りにイソブレン 5.0 9 を用いる以外、 奥施俄 1 と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

**吳施例-5** 

実 雄 例 - 1 に て 1,3 - ブ タジエン 4 5 0 9、 スチレン 5 0 9、 ナトラヒドロフラン 2 0 9、 重合温度 4 0 ℃ で行なう以外実施例 1 と同様に 行なつた。

結果を第1叔に示す。

吳越例 - 6

Q 5)

シャリープテル・コータレゾールを輸加接船格、 磁鉄を行なつて得られた。

実施例1 周禄、配合、風線して、加穀物を得た。

結果を第1数に示す。

## 奥 旅 例 🕏

突縮例?にて頭合終了役折たに 1.3 - ブタジェン5 0 タを耐加しない以外突縮例?と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

## 比較的 - 1

突縮例・1にて重合終了後、新たに1,3 - ブ クジエン 5.0 9を添加しない以外、契縮例1と 同様に行なつた。結果を第1表に示す。

#### 比較到-2

実施例 - 1 にて重合終了級 1,3 - ブタジエン 5.0 8 の代りに 0.0 8 9 ( ブタジエン/ n - ブチルリチウムモル比 0.3 ) を用いる以外、実施例 1 と同様に行なつた。結果を第1 表に示す。 比較例 - 3 突縮例・1 にてケトラクロロスメ 0.1 9 6 9 の代りに 0.0 9 8 9 を用いる以外突続例 1 と同様に行なつた。

結果を第1級に示す。

#### **奥施例-7**

50 8 スチンレス製页応器にツクロヘキサン25 86、スチレン1.25 86、1,3・ブタジエン3.75 86、サトラヒドロフラン70 9を仕込み、にれら退合物の温度を35℃代調節した後、ル・ブテルリチウム3.25 9を添加して適合を開始した。 重合解析後20分で機両至合温度96℃に送し、重合体溶液の色はステリルリチウム末端の赤ないし黄赤色であつたが35 5に10分後にはフタジエニルリチウム末端の黄色に変つた。重合版化率は1005であつた。

重合体溶液に 1,3 ~ ブタジエン 5 0 9 を 磁 施 後、 1 分後にテトラクロロスズ 2.2 5 9 を 最加 し 9 0 ℃、 1 5 分間 カンブリング反応を行なつ た。

置合体は重合体器液に30分の2.6-ジター

(16)

要施例・1 ドモュ・プテルリウム 0.3 2 8 の代りに 0.2 7 9 を用いて重合を行なつた。重合体はカップリング反応を行なわず、脱磨難、乾燥して失施例 1 同様加鞣物を得た。結果を第 1 表に示す。

--39---

第 1 表

|                       | 突為例 .<br>]   | <b>海姆例</b>            | 実施例<br>3            | <b>吳施例</b>   | 実施例<br>5     | 突賠例<br>6     | 尖皓例<br>7     | 実施例 8        | 比較例<br>1      | 比較例<br>2     | 比較例<br>3    |
|-----------------------|--------------|-----------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|-------------|
| 旅畑共役ジェンの種類            | ンタジエン        | プタジエン                 | ナタシエン               | ナソプレン        | プタジエン        | プタウエン        | ナタクエン        |              | -,            | プチジエン        |             |
|                       | テトラクロロ<br>メズ | ,<br>2 メチルトリ<br>プロムスピ | 1,4 KX<br>(1-11,200 | テトラクロロ<br>マボ | ナトラクロロ<br>スズ | テトラクロロ<br>スポ | テトラクロロ<br>スペ | テトラクロロ<br>スズ |               | チトラクロロ<br>スズ | _           |
| 望合体の特性症               | -121         |                       | マダニル)<br>ブタン        |              |              |              |              |              |               |              |             |
| 結合ステレンラ               | 2 8          | 2 8                   | 2 5                 | 2 5          | 10           | 2 \$         | 2.5          | 2.5          | 2 5           | 25           | 25          |
| ミクロ構造多                |              |                       |                     |              | }            |              |              |              |               |              |             |
|                       | 20/40/       | 20/40/<br>40          | 20/40/<br>40        | 20/10/       | 14/60,<br>26 | 20/39/<br>41 | 20/39/       | 20/39/       | (20/40/<br>40 | 20/40/<br>40 | 20/40<br>40 |
| ♪粘度 (M / 10 0°C)      | 60           | 5 8                   | 6.6                 | 5 5          | 57           | 5 7          | 5 4          | 5 5          | 5 7           | ъ7           | 5 6         |
| ジエンユニット - スズ          | ,            |                       |                     |              |              |              |              |              |               | _            |             |
| 結合鍼を含む革合体の<br>和合系     | 4 0          | 8 5                   | 4 2                 | 40           | 8 8          | 2 5          | 4 5          | 4.4          | 95            | 36           | 0           |
| 加保物の佳賞                |              |                       |                     |              |              |              |              |              |               |              |             |
| 300 \$モツユラス(ke f/oil) | 180          | 175                   | 180                 | 170          | 170          | 175          | 190          | 185          | 173           | 170          | 152         |
| 引張強き (kg f/ort)       | 250          | 250                   | 260                 | 260          | 245          | 245          | 268          | 263          | 240           | 240          | 230         |
| (# <i>CF</i> (#A      | 420          | 410                   | 4\$0                | 4 50         | 450          | 440          | 390          | 395          | 120           | 410          | 430         |
| <b>戻 さ (//S-</b> A)   | 70           | <b>69</b>             | 70                  | 68           | 69           | 69           | 68           | 66           | 69            | 69           | 71          |
| 10℃ダンロップ              | 1            |                       |                     |              |              |              |              |              |               |              |             |
| 反型游性 1%               | 73           | 72                    | 73                  | 72           | 74           | 72           | 74           | 74           | 69            | 89           | 67          |

引張 存性 118 It 8301 に使つて 周定 キステレンユニット-スズ 結合額を含む重合体の割合

(3.9)

**第 2 表** 

|               | 整量器   |
|---------------|-------|
| <b>复合体</b>    | 100   |
| HAP           | \$ 0  |
| ステリナン酸        | 1     |
| 重鉛 櫛          | 3     |
| 1 オ ウ         | 1,7 5 |
| 加強促進剤ノBDS(NS) | 1. 6  |

N-しょこし・プチル・2・ペングチアジルスルフエンアミド

# 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 55 年特許顯第 163361 号(特開 昭 57-87407 号, 昭和 57年 5月 31日 発行 公開特許公報 57-875 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 5 (3)

| Int.Cl.                    | 識別記号 | 庁内整理番号  |
|----------------------------|------|---|
| C08F236/14<br>4/48<br>8/48 |      | 7   6 ? - 4 ]<br>7   6 ? - 4 ]<br>7   6 ? - 4 ] |
|                            |      |   |
| ·                          |      |   |
|                            |      |   |
|                            |      |   |

手统袖正毯

昭和62年11月29日

邻游疗疫宫 小川 規 夾 蹬

1. 本件の表示

特顧昭55~163361号

2.発男の名称

スチレンーブタジエン共団合体の製造方法

3、補正をする岩

車件との関係 特許出願人

名 弥 (417)日本合成ゴム株式会社

4.代 理 人

住所 東京都能区成ノ門五丁目13番1号成ノ門40歳ピル

**長名 (6538) 弁理士 山 ず 程 平 .....** 

5、禘正の対象

明繆書の発明の詳細な説明の標



### 日、祖正の内容

- (1) 羽細也第8百下から5~4行「正合系に緩加される」を「重合系に緩加されることが好ましい。」に有正する。
- (2) 何書第17頁第10行と頭11行の間に、 「容異數9

50 2 反応器にシクロヘキサン2 5 kg.スナレン0.85kg、1,3-ブタジェン4.15kg、テトラヒドロフラン3 0 B を仕込みこれら混合物の温度を3 5 でに調節した後、n・ブチルリチウム3-70 E を経加して重合を開始した。延台開始後2 G 分で飲み器度9 3 でに達し近合体低化率は3 4 %であった。

型合体解放に1.3-ブタジェン250まを設加 技、30秒後にテトラクロロスズ2.25名を援加 し90℃、15分関カップリング反応を行なった。重合体は返合体溶液に30名の2.8-ジター シャリーブチルー p ークレゾールを疑加後、健 溶乾燥を行なって得た。

実施例よと阿様に配合規謀りして加益物を得

**た**.

**结果を第2歳に示す。** 

# 実施例:0

契範例 5 にてテトラヒドロフラン 2 0 g の代りにNNN'N'~テトラメチルエチレンジアミン1.16 g を用い、テトラクロロスズ0.496 g の代りにジブチルジクロロスズ0.61g を用いる以外、変数例 1 と阿様に行なった。

**新聚金醇皂聚に示す。」** 

を挿入する。

- (3) 阿書第14頁第14行の「都2数」を「海3 妻」に割正する。
- (4) 阿閦部18資第1変左端の欄、上から4行目 の「結合スチレン%」を「結合スチレン(並最 %)」と訂正する。
- (5) 門書第19点第1変実施例4中の「メップレン」を「イソプレン」に打正する。
- (8) 阿豊第19頁第1表の後に下記第2要を挿入する。

郊 2 麦

| ٠                    | 実施例9             | 実施例10      |
|----------------------|------------------|------------|
| 塩加共役ジェンの種類。          | <del>1</del> 950 | 1952       |
| .カップリング剤の種類          | \$135m423        | 559a5twazi |
| 重合体の特性値              |                  |            |
| 前合スチレン(瓜型%)          | 15               | 10         |
| ミケロ構造光               |                  |            |
| シスプビニスグトランス          | 25/28/47         | 10/75/15   |
| k-=-脳膜 (ML[[[]])     | 4 6              | 85         |
| ジェンユニットースズ           |                  |            |
| 結合額を含む質合体の<br>類合%    | 46               | 4 0        |
| 加度物の性質               |                  | '          |
| 300\$25453(kg 1/cm²) | 183              | 172        |
| 引張強さ(ks 1/cm²)       | 274              | 240        |
| 4) 1 (%)             | 410              | 395        |
| 経 さ (JIS-A)          | 70               | 69         |
| 70でダンロップ             |                  |            |
| 反极弹性(%)              | 7 4              | 7 \$       |

(7) 阿書郎20夏節し行の「第2聚」を「第3 表」に訂正する。